

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-272067

(43)Date of publication of application : 06.11.1990

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C09B 47/30

G03C 1/73

G03G 5/06

(21)Application number : 01-092905

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 14.04.1989

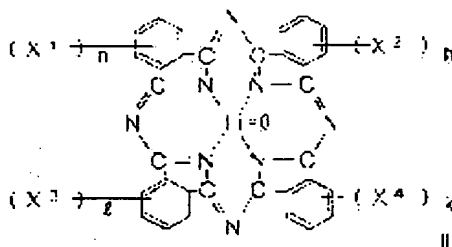
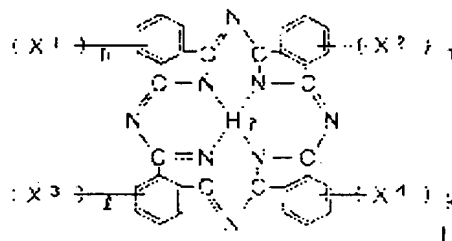
(72)Inventor : MIMURA YOSHIKAZU
SHIMIZU HIDEKO
ISHIKAWA YOSHIAKI

(54) X-TYPE METAL PHTHALOCYANINE COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having a specific X-ray diffraction peak and excellent stability by adding less than equal amount of titanyl phthalocyanine to free phthalocyanine and stirring the mixture to effect crystalline dislocation.

CONSTITUTION: A free phthalocyanine of formula I (X1 through X4 are halogen; n, m, l, k are 0 to 4) is combined with less than equal amount of titanyl phthalocyanine of formula II and they are stirred to effect crystalline dislocation whereby the subject composition which is composed of 100 pts. wt. of X-type free phthalocyanine and less than 100 pts. wt. of titanyl phthalocyanine and shows strong peaks at Bragg's angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 7.5, 9.1, 16.7 and 17.3 in X-ray diffraction spectrum with $\text{CuK}\alpha$ radiation source.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-272067

⑬ Int. Cl.:

C 09 B 67/50
47/30
G 03 C 1/73
G 03 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

Z 7433-4H
7537-4H
5 0 3 8910-2H
3 7 1 6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)11月6日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全12頁)

⑮ 発明の名称 X形無金属フタロシアニン組成物、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-92905

⑰ 出 願 平1(1989)4月14日

⑱ 発 明 者 三 村 義 和 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑲ 発 明 者 清水 秀 子 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑲ 発 明 者 石 川 由 明 岩手県一ノ関市柄貝1番地 東北日本電気株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

X形無金属フタロシアニン組成物、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

- (1) X形無金属フタロシアニン 100重量部と、チタニルフタロシアニン 100重量部以下よりなり、かつCuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2 $\theta \pm 0.2$ 度)が7.5, 9.1, 16.7 および 17.3 に強い回折ピークを有することを特徴とするX形無金属フタロシアニン組成物。
- (2) 赤外吸収スペクトルにおいて、971 ± 2 cm⁻¹ および 965 ± 2 cm⁻¹ に特徴的な吸収を示し、955 ± 2 cm⁻¹ および 980 ± 2 cm⁻¹ には特徴的な吸収を示さない請求項(1)に記載のX形無金属フタロシアニン組成物。
- (3) 無金属フタロシアニンに、該無金属フタロシアニンに対して同量以下のチタニルフタロシア

ニンを加えた後、攪拌を行って結晶転位を行わしめることを特徴とするX形無金属フタロシアニン組成物の製造方法。

- (4) 電荷発生剤と電荷移動剤とを含む電子写真感光体において、電荷発生剤がチタニルフタロシアニンとX形無金属フタロシアニンからなるX形無金属フタロシアニン組成物を主成分として含むことを特徴とする電子写真感光体。
- (5) 電荷発生剤と電荷移動剤とを含む電子写真感光体において、電荷発生剤がチタニルフタロシアニンとX形無金属フタロシアニンからなるX形無金属フタロシアニン組成物と、チタニルフタロシアニンを主成分として含むことを特徴とする電子写真感光体。
- (6) チタニルフタロシアニンが、CuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2 $\theta \pm 0.2$ 度)の27.2に最大の回折ピークを有し、かつ9.7 および 24.1 に特徴的な回折ピークを有するチタニルフタロシアニン化合物結晶であることを特徴とする請求項(4)ま

←単に混

たは(5)に記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、安定なX形無金属フタロシアニン含有組成物、その製造方法およびそれを用いた高感度な電子写真感光体に関する。

〔従来の技術およびその課題〕

従来からフタロシアニン類、金属フタロシアニン類は優れた光導電性を示すことが知られており、一部は電子写真感光体に使用されている。近年ノンインパクトプリンタ技術の発展に伴い、レーザー光や、LEDを光源とする高画質、高速化の可能な電子写真方式の光プリンタが広く普及しつつあり、それらの要求に耐える感光体の開発が盛んである。

特に、レーザーを光源とする場合、小型、安価、簡便さ等の点から、多くは半導体レーザーが用いられるが、現在これらに用いられる半導体レーザーの発振波長は、近赤外域の比較的長波長に限定されている。したがって、従来電子写真法の複写機に

用いられてきた可視領域に感度を有する感光体を半導体レーザー用に用いるのは不適當であり、近赤外領域にまで光感度を持つ感光体が必要となってきた。

この要求を満たす有機系材料としては、従来、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノ系色素等が知られている。このうち、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素は長波長化が可能であるが、実用的安定性（繰返し特性）に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が難しく、かつ製造面で不利であり、ナフトキノ系色素は感度的に難があるのが現状である。

これに対し、フタロシアニン系色素は、600nm以上の長波長域に分光感度のピークがあり、かつ感度も高く、中心金属や結晶形の種類により分光感度に変化することから、半導体レーザー用色素として適していると考えられ、精力的に研究開発が

行われている。

これまで検討が行われたフタロシアニン化合物の中で780nm以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、X形無金属フタロシアニン、E形銅フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン等を挙げることができる。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表Ⅲ族およびⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特開昭57-211149号公報、同57-148745号公報、同59-36254号公報、同59-44054号公報、同59-30541号公報、同59-31965号公報、同59-166959号公報などがある。しかしながら、蒸着膜の作製には高真空蒸着装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてで

はなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布してなる複合型感光体も検討され、このような複合型感光体としては、無金属フタロシアニン（特開昭58-182639号公報）やインジウムフタロシアニン（特開昭59-155851号公報）を用いるものがあり、これらは比較的高感度な感光体であるが、前者は800nm以上の長波長領域において急激に感度が低下する等の欠点を有し、また後者は電荷発生層を樹脂分散系で作製する場合には実用化に際して感度が不十分である等の欠点を有している。

また、フタロシアニン類は、一般に結晶多形を有するが、芳香族溶媒中では最も安定な結晶形、一般にβ形と呼ばれる結晶に転移する。

従って、α形、X形、E形のような不安定状態の結晶は、特開昭57-141453号公報、特開昭52-6300号公報等々に示されるように、フタロシアニン誘導体を添加することにより安定化させて実用に供している。

しかしこれらの誘導体は、光導電性が殆んどな

いだけでなく、電子写真特性上重要な光感度、帯電性、暗減衰率等いずれの性能をも劣化させる原因となっている。これは、フタロシアニンの外殻ベンゼン環に側鎖を付与することで、分子間距離が短くなり、分子面方向の導電性が増すことや結晶性が不良となること等によると推定される。

特に、光導電特性の良い米国特許第 3,357,989 号(1967)に示されるX形無金属フタロシアニンが、実用に供されないのは、上記に述べた①結晶の不安定性、②それに伴う製造時の制御の難しさ、さらに③光導電スペクトルが 800nm付近で低下し始めるため、一般に発振波長が温度等で $\pm 10\text{nm}$ 程度変動する 780nmを発光中心とする半導体レーザを露光源とする光プリンタ用感光体に適用する場合、感度変化が現れて、不都合である、という点に問題があったからである。

本発明は、以上述べたような従来の事情に対処してなされたもので、光導電特性が良く、安定なX形無金属フタロシアニン組成物を作製し、それにより半導体レーザに適した光感度を有し、かつ

特性を制御できる電子写真感光体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記欠点を改良し、かつ高感度な半導体レーザ用電荷発生剤として実用化できるX形無金属フタロシアニンおよびその製法を鋭意検討した結果、極めて安定で、かつ良好な光電特性を有するX形無金属フタロシアニン組成物の開発に成功し、本発明に至った。

即ち本発明は、X形無金属フタロシアニン 100重量部と、チタニルフタロシアニン 100重量部以下よりなり、かつC u k α を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2$ 度)が 7.5, 9.1, 16.7, 17.3 に強い回折ピークを有することを特徴とするX形無金属フタロシアニン組成物である。ここで、該X形無金属フタロシアニン組成物は、赤外吸収スペクトルにおいて、 $971 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $965 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収を示し、 $955 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $980 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収を示さないことを好適とする。

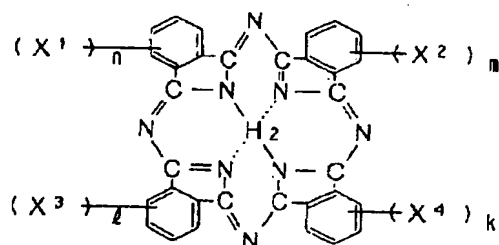
また、本発明のX形無金属フタロシアニン組成物の製造方法は、無金属フタロシアニンに、該無金属フタロシアニンに対して同量以下のチタニルフタロシアニンを加えた後、攪拌を行って結晶転位を行わしめることを特徴とする。

さらに、本発明の電子写真感光体は、電荷発生剤と電荷移動剤を含む電子写真感光体において、電荷発生剤がチタニルフタロシアニンとX形無金属フタロシアニンからなるX形無金属フタロシアニン組成物、または該組成物とチタニルフタロシアニンを主成分として含むことを特徴とする。ここで、該電子写真感光体に含まれるチタニルフタロシアニンは、C u k α を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2$ 度)の 27.2 に最大の回折ピークを有し、かつ 9.7, 24.1 に特徴的な回折ピークを有するチタニルフタロシアニン化合物結晶であることを好適とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる無金属フタロシアニンは、

一般式〔I〕：



(式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 は各々独立的に各種ハロゲン原子を表し、 n , m , l , k は各々独立的に 0~4 の数字を表す)

で表される化合物である。

本発明に用いられる無金属フタロシアニンのうち、特に好適なものは、無金属フタロシアニン、無金属クロロフタロシアニンおよびそれらの混合物である。

これらの無金属フタロシアニンは、任意の公知の方法によって得られる。例えば、ラインホルド出版の「フタロシアニン化合物」(1963年)中にエフ・モーザー (F. Moser) とエイ・トーマス

(A. Thomas) によって示された α -および β -無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンの製造法や特開昭58-23854号公報に示されたような O -フタロジニトリルを強塩基触媒存在下でアルコール系溶剤中で合成する等の方法がある。

このようにして得られた無金属フタロシアニンを、酸、アルカリ洗浄やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、2-エトキシエタノール、ジグライム、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン、キノリン等の電子供与性の溶媒で洗浄処理することが好ましい。

X形無金属フタロシアニンは、上記材料を、特開昭44-14106号公報、同46-42512号公報等に示された方法によって結晶化を行うことにより得られる。

本発明では、いずれの方法によって得られるX形無金属フタロシアニンも用い得るが、電子写真

感光体の電荷発生剤として用いる場合、良好な分散力を得るためには、粒径の小さいものの得られるミリング法により得られたものが好ましい。またその際のミリング原料には、アシッドペースティング法、あるいは機械粉碎法によって得られて良く洗浄された α 形を用いることが良好な光電特性を得るためには好ましい。

α 形無金属フタロシアニンを得るための化学的処理方法として良く知られたアシッドペースティング法は、95%以上の硫酸に顔料を溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ、再析出させる方法であるが、硫酸および水を望ましくは5℃以下に保ち、硫酸を高速攪拌された水中にゆっくりと注入することにより、さらに条件良く微小粒子を得ることができる。

その他、結晶性粒子を直接機械的処理装置できわめて長時間摩砕する方法、アシッドペースティング法で得られた粒子を前記溶媒等で処理した後摩砕する方法等がある。

チタニルフタロシアニンの添加によるX形無金

属フタロシアニンの安定化は、X形製造時の種々の工程で可能である。

即ち、①粗合成精製後の通常 β 形（一部 α 形混在）で添加する、② α 形の段階で添加する、③X形転移途中で添加する、④X形に添加する、の各場合が考えられ、いずれの場合も良いが、良好なX形結晶を得るためには、③あるいは④が実用上好ましい。

特にミリング法によるX形製造法では、最終工程で溶剤による攪拌精製を行うが、常法では結晶の β 化を考慮して脂肪族溶剤しか用いることはできず、洗浄効果の点で問題が残る。

この時、チタニルフタロシアニンを添加すると、精製効率の良いエステル系溶剤、芳香族溶剤等を用いても β 形への転移はせずX形で安定するので、純度の良い安定性のあるX形を得るには、少なくともこの工程では存在することが好ましい。

従って、この時用いられる溶剤は、分散性の良好な溶剤、精製効果の優れた溶剤等から自由に選択でき、例えばテトラヒドロフラン、ジメチルホ

ルムアミド等のエーテルおよびエステル類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン等の芳香族類、塩化メチレン等のハロゲン類、 N -メチルピロリドン等の電子供与性溶剤等が挙げられる。

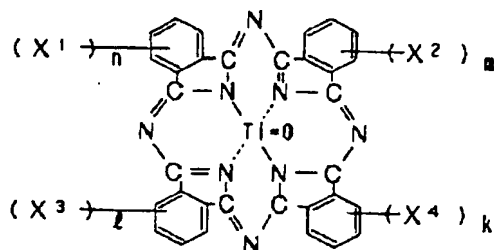
また、チタニルフタロシアニンの添加量は、無金属フタロシアニン100重量部に対して100重量部以下であり、特に50重量部以下であることが好ましい。これは結晶形確認のためのX線回折測定の際、チタニルフタロシアニンが多く存在すると、分解能が悪くなり、結晶形の同定が難しくなるためである。

このようにして得られたX形無金属フタロシアニン組成物は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5, 9.1, 16.7, 17.3に強い回折ピークを示し、X形の特徴を有している。

一方、赤外吸収スペクトルにおいては、 $971 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $965 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収を示し、 $955 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $980 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ には特徴的な吸収を

示さないものであることが望ましい。これに対し、無添加のX形無金属フタロシアニンは、 $955 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収を示す。

本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、一般式：



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は各々独立的に各種ハロゲン原子を表し、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0~4の数字を表す)

で表される化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものは、チタニルフタロシアニン (TiOPc)、チタニルクロロフタロシアニン (TiOPcCl) およびそれらの混合物である。

サー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPEXミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、ジョークラッシャー、スタンプミル、カッターミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限られるものではない。また、化学的処理方法として良く知られたアシッドベースティング法は、95%以上の硫酸に原料を溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ再析出させる方法であるが、硫酸および水を望ましくは5℃以下に保ち、硫酸を高速攪拌された水中にゆっくりと注入することにより、さらに条件良く微小粒子を得ることができる。

その他、結晶性粒子を直接機械的処理装置できわめて長時間摩砕する方法、アシッドベースティング法で得られた粒子を前記溶媒等で処理した後摩砕する方法等がある。

上記のようにして得られた微小チタニルフタロシアニン粒子を、更に、各種溶媒で精製・洗浄する。洗浄溶媒は粗合成品の洗浄に用いた物と同様

これらのチタニルフタロシアニン化合物は、例えば、1,2-ジシアノベンゼン (ローフタロジニトリル) またはその誘導体と金属または金属化合物から、公知の方法に従って容易に合成することができる。

合成物の精製・洗浄は、前述の無金属フタロシアニンの場合と同様に行うことができる。

また電子写真感光体を塗布法にて作製する際に必要な塗料作成において、塗料の安定性、分散性が重要であり、そのためには分散する粒子が微小であることが好ましい。これらのチタニルフタロシアニンを微粒子化する方法としては、単一の化学的方法、機械的な方法でも得られるが、より好ましくは各種の方法の組み合わせによって得ることができる。

例えば、アシッドベースティング法、アシッドスラリー法等の方法で粒子間の凝集を弱め、次いで機械的処理方法で摩砕することにより、きわめて微小な粒子を得ることができる。摩砕時に使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキ

な物が適宜用いられる。特にテトラヒドロフランにて精製したものは、電子写真特性が良く、分散性も良好で、本発明に用いるのに好適である。これはX線回折スペクトルがCuK α を線源とした場合、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) で 9.7° 、 24.1° 、 27.2° (最大) に特徴的な強いピークを有するものとなっている。他の公知の各種のX線回折パターンを持つものも、本発明のX形無金属フタロシアニンの結晶安定化にはいずれも使用でき、その安定化機能において差異はない。

以上のようにして得られた安定化されたX形無金属フタロシアニン組成物を用いて電子写真感光体を作製する。感光体は、導電性基板上にアンダーコート層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層されたものが望ましいが、アンダーコート層、電荷移動層、電荷発生層の順で積層されたもの、アンダーコート層上に電荷発生剤と電荷移動剤を適当な樹脂中に分散塗工されたものでも良い。また、これらのアンダーコート層は、必要に応じて省略することもある。

本発明によるX形無金属フタロシアニン組成物または該組成物とチタニルフタロシアニン化合物を、電荷発生剤として適当なバインダと共に基板上に塗工し、均質な、高感度の電荷発生層を得ることができる。X形無金属フタロシアニン組成物とチタニルフタロシアニンとの混合比は必要に応じて適宜変えることができる。

X形だけを用いた場合、その分光波長のピークが770nm付近にあり、半導体レーザーの発振波長である780nmでは、光感度が落ちる。

一方、チタニルフタロシアニンは820nm近傍に分光感度のピークがあり、やはり780nmは必ずしも最高感度とはなっていない。

第11図はX形無金属フタロシアニン組成物に対するチタニルフタロシアニンの量と分光感度のピーク波長との相関図で、同図からわかるように、上記の2種の電荷発生剤を適宜調合することにより、例えば780nmがその分光感度のピークとなる感光体を作製することができる。更に、この2種の調合によりそれぞれの固有抵抗および仕事関数

等の物性が異なることから、基板からのキャリアの注入、電荷発生層への注入効率の調整が可能となるため、電子写真法のシステム毎に要求される感光体特性の微妙な調整ができ、きわめて広範な実用適性を有する感光体を提供することができるようになる。

本発明による組成物を電荷発生剤として用いた時の電荷発生層の塗工方法は、スピンコーター、アプリケーションター、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行い、乾燥は、望ましくは加熱乾燥で40～200℃、10分～6時間の範囲で静止または送風条件下で行う。乾燥後膜厚は0.01～5μm、望ましくは0.1～1μmになるように塗工される。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダとしては広範な絶縁性樹脂から選択できる。またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレン等の有機光

導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート（ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体等）、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、100重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。またこれらの樹脂は、1種または2種以上組み合わせ用いても良い。

これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層やアンダーコート層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、

リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ等のエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、およびジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が用いられる。

電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂に溶解分散させて形成される。電荷移動物質は公知のものをいずれも用いることができる。電荷移動物質としては、電子移動物質と正孔移動物質があり、電子移動物質としては、クロルアニル、アロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオ

レノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質や、これらの電子吸引性物質を高分子化したもの等がある。

正孔移動物質としては、ビレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、p-ピロリジノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-エチル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、

2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-プロピル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1',1'-ジフェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド-1'-メチル-1'-フェニルヒドラゾン、1-ベンジル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキシアルデヒド-1',1'-ジフェニルヒドラゾン、1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノ-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(キノリル(2))-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(6-メトキシピリジル(2))-3-(p-ジ

エチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(3))-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(α -メチル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-6-ピラゾリン、スピロピラゾリン等のピラゾリン類、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-4-(p-ジエチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化

合物、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、1,1-ジフェニル、p-ジフェニルアミノエチレン等のスチルベン系化合物、4,4'-3-メチルフェニルフェニルアミノビフェニル等のトリアリールアミン系化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂、ポリメチルフェニルシリレン等のポリシリレン樹脂等がある。

これらの有機電荷移動物質の他に、セレン、セレン-テルルアモルファスシリコン、硫化カドミウム等の無機材料も用いることができる。

また、これらの電荷移動物質は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。電荷移動層に用いられる樹脂は、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴム等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニリアントラセン、ポリビニルピレン等が用いられる。

電荷移動層の塗工方法は、スピンコーター、アプリケーションター、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーラー、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行い、乾燥後の膜厚は5～50 μ m、望ましくは10～20 μ mになるように塗工されるものが良い。

「重量部」を示す。

原料製造例1

ローフタロジニトリル(BASF社製)100部とピペリジン10部とを、クロロトルオール300部中にて200℃で10時間攪拌・反応させ、赤紫色結晶を得た。更に酸、アルカリにて洗浄後、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンにて洗浄精製を行い、乾燥し、原料粉末を得た。IRスペクトルおよび質量分析の結果、無金属フタロシアニンであることを確認した。

原料製造例2

原料製造例1で得た無金属フタロシアニン1部を0～5℃に冷却した。硫酸(95%濃度)20部に十分に溶解し、200部の水中に滴下し再析出させる。これを濾過し、更にアルカリ、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンにて洗浄精製を行い、乾燥し、原料フレークを得た。X線回折によると α 形無金属フタロシアニンであった。

原料製造例3

これらの各層に加えて、帯電性の低下防止、接着性向上などの目的でアンダーコート層を導電性基板の上に設けることができる。アンダーコート層としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性ポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび酸化アルミニウム等の金属酸化物が用いられる。また、金属酸化物やカーボンブラック等の導電性粒子を樹脂中に含有させても効果的である。

本発明の材料は800nm近傍の波長に吸収ピークがあり、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

【実施例】

次に本発明の実施例について説明する。なお例中、「部」とあるのは特に断わりのない限り、

ローフタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で200℃にて2時間加熱反応後、水蒸気蒸溜で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、アセトン、N-メチルピロリドンで洗浄後、乾燥し、チタニルフタロシアニン(TiOPc)21.3部を得た。水洗後のX線回折図を第3図に、溶剤洗浄後のX線回折図を第4図に示す。

原料製造例4

原料製造例3で得たチタニルフタロシアニン2部を5℃の98%硫酸40部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した400部の水水中にゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄し、非結晶性のチタニルフタロシアニンを1.8部得た。生成物のX線回折図を第5図に示す。

原料製造例5

原料製造例4で得た非結晶性チタニルフタロシ

アニン2部をテトラヒドロフラン 100部中で約5時間攪拌を行う。次いで濾過、テトラヒドロフランによる洗浄を行い、乾燥後、1.7部のチタニルフタロシアニンを得た。このようにして得た生成物のX線回折図は第6図に示すような結晶形であった。

実施例1

原料製造例2で得たα形無金属フタロシアニン 10部とX形無金属フタロシアニン1部を磁製ボールミルで4日間攪拌する。X線回折にてX形にほぼ転移しているのを確認後、原料製造例4にて得たチタニルフタロシアニン1部とテトラヒドロフラン 200部を入れ、更に5時間攪拌した後、X線解析を行い、結晶性の良いX形無金属フタロシアニン組成物を 10.5部得た。そのX線回折図を第1図に、赤外吸収スペクトルを第2図に示す。

この後、濾過、乾燥を行い、この組成物1部およびブチラール樹脂（積水化学社製：Bx-1）1部、テトロヒドロフラン 35gをボールミルにて 10

時間混練し、塗料を得た。

これをポリアミド樹脂（東レ社製：CH-8000）が 0.5μm塗布されたアルミ板に、厚み 0.3μmとなるように塗布し、更にジエチルアミノベンズジフェニルヒドラゾン1部をポリカーボネート（三菱ガス化学社製：P-2200）1部に溶解させた塗料を 15 μmとなるように塗布し、感光体サンプルを得た。これを静電記録紙測定装置（川口電機社製：EPA-8100）にて帯電電圧-5kV、露光5lux、白色光にて測定した。その結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同様に、X形無金属フタロシアニン組成物をボールミルにて作製し、顔料の取り出しを行わずに、更にこのボールミルにブチラール樹脂（積水化学社製：BL-1）12部を加え、10時間攪拌し、顔料を調整する。これを以下実施例1と同様に測定用サンプルを作製し測定を行った。その結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1で得たX形無金属フタロシアニン組成

物1部と、原料製造例5で得たチタニルフタロシアニン 0.5部とを、ホルマール樹脂（デンカ社製：4200）1.5部とテトラヒドロフラン 50部と共に、ボールミルにて 10時間混練し、塗料を作製した。

同塗料を実施例1と同様にポリアミド樹脂をコートしたアルミ基板に 0.2μmとなるように塗布し、更に実施例1で用いたヒドラゾン/ポリカーボネートの 15 μmの膜を塗布してサンプルを作製し、測定した。その結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1と同様にして作製したX形無金属フタロシアニン組成物 0.7部と原料製造例3にて得られたチタニルフタロシアニン 0.3部とを用い、実施例1と同様にして塗料化した後、電子写真感光体を作製し、測定した。その結果を第1表に示す。

実施例5

原料製造例2で得た無金属フタロシアニン 10部とX形無金属フタロシアニン 0.5部と原料製造

例5によって得たチタニルフタロシアニン2部とをボールミルにて5日間攪拌して取り出し、メチルエチルケトン 500部にてスラリーとし、精製した。生成物のX線回折図を第7図に示す。

次いで実施例1に示された方法にて電子写真感光体を作製し、特性を評価した。その結果を第1表に示す。

実施例6

原料製造例1で得た無金属フタロシアニン 10部と原料製造例3で得たチタニルフタロシアニン 0.5部とを原料製造例2と同様な方法で硫酸処理を行い、次にボールミルにて7日間攪拌を行い、最後にトルエンにて溶剤処理を行い、X形無金属フタロシアニン組成物を得た。生成物のX線回折図を第8図に示す。

更に、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1

原料製造例2で得た無金属フタロシアニン 10部とX形無金属フタロシアニン1部を磁製ボール

第 1 表

	帯電電位 (-V)	暗減衰率 ^{*)} (%)	半減露光量 (lux・sec)
実施例 1	680	92	1.1
実施例 2	720	94	1.1
実施例 3	670	91	0.9
実施例 4	710	91	0.7
実施例 5	670	92	1.0
実施例 6	690	93	1.1
比較例 1	630	87	1.4

*) 暗減衰率 (帯電 2 秒後表面電位) / (初期帯電電位)

ミルで 4 日間攪拌する。X 線回折にて X 形にほぼ転移しているのを確認後、メチルエチルケトンに 100 部加え、3 時間攪拌を行い、X 形無金属フタロシアニンを得た。その X 線回折図および赤外吸収スペクトルをそれぞれ第 9 図および第 10 図に示す。

更に、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、測定した。その結果を第 1 表に示す。

(以下余白)

なお、実施例 1、5 および 6 で得られた本発明による X 形無金属フタロシアニン組成物は各種有機溶媒中で、100℃、5 時間加熱しても結晶の転移は観測されず極めて安定であった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明により本来溶剤、熱等に対して結晶安定性が悪く、安定した結晶の得難かった X 形無金属フタロシアニンが安定して提供される。

また、本発明の方法によれば、感光体作製時に必要な塗料は、原料組成物を作製する時の一連の工程で同時に調製することもでき、省工程、簡略化となり、工業上極めて有効である。

更に、安定化剤として用いるチタニルフタロシアニンも良好な電気特性を有するため、極めて優れた安定な X 形無金属フタロシアニン組成物となり、レーザープリンタ等に有効な電子写真感光体を得られる。

更に各々特性の異なる安定形 X 形無金属フタロシアニンとチタニルフタロシアニンの組成比率を

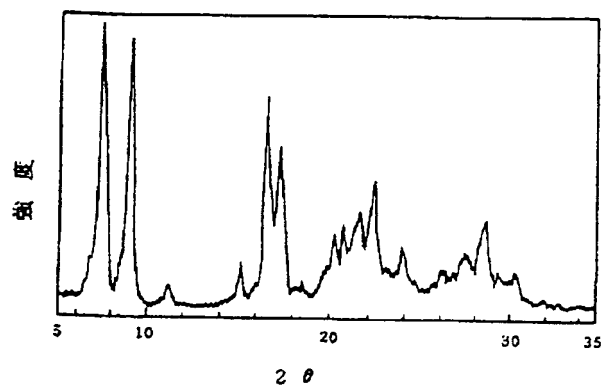
変えることにより、感光体特性を調整することができ、装置に望ましい感光体を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

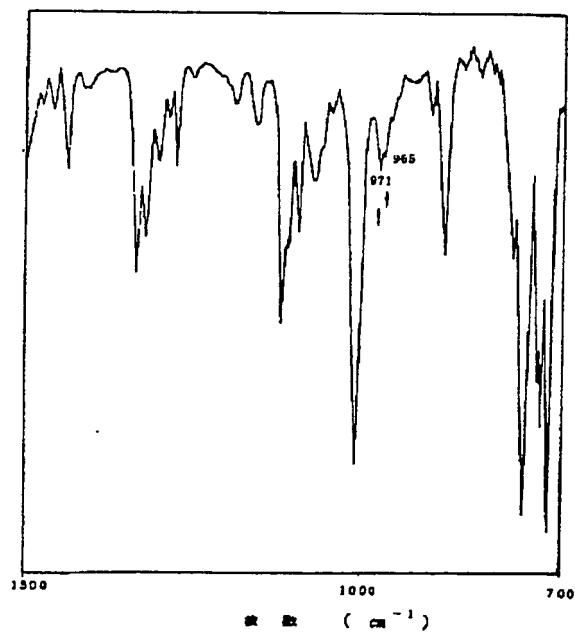
第 1 図は実施例 1 による X 形無金属フタロシアニン組成物の X 線回折図、第 2 図は実施例 1 による X 形無金属フタロシアニン組成物の赤外吸収スペクトル図、第 3 図は原料製造例 3 による水洗後のチタニルフタロシアニンの X 線回折図、第 4 図は原料製造例 3 によるチタニルフタロシアニンの溶剤洗浄後の X 線回折図、第 5 図は原料製造例 4 によるチタニルフタロシアニンの X 線回折図、第 6 図は原料製造例 5 によるチタニルフタロシアニンの X 線回折図、第 7 図は実施例 5 による X 形無金属フタロシアニン組成物の X 線回折図、第 8 図は実施例 6 による X 形無金属フタロシアニン組成物の X 線回折図、第 9 図は比較例 1 による無金属フタロシアニンの X 線回折図、第 10 図は比較例 1 による無金属フタロシアニンの赤外吸収スペクトル図、第 11 図は X 形無金属フタロシアニンに対す

るチタニルフタロシアニンの調合比と分光感度の
ピーク波長との相関図である。

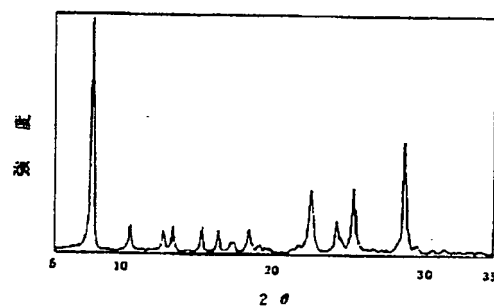
代理人 弁理士 舘野千恵子



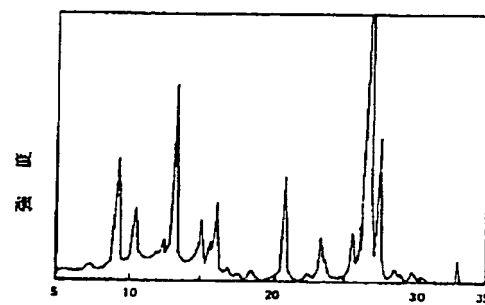
第1図



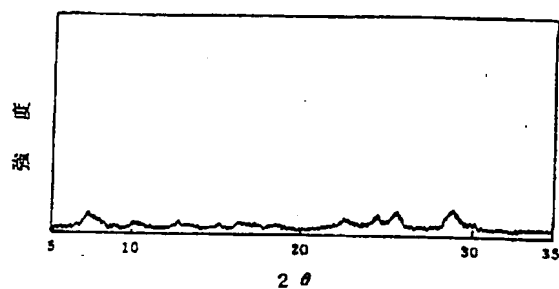
第2図



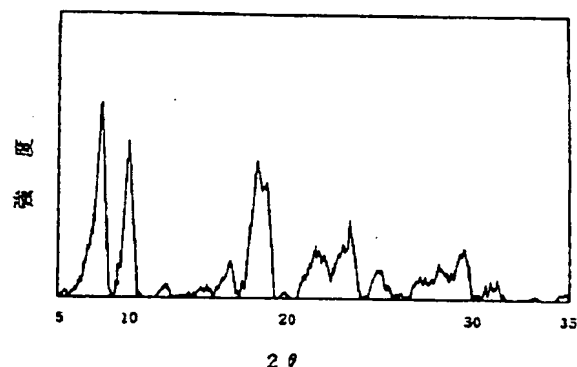
第3図



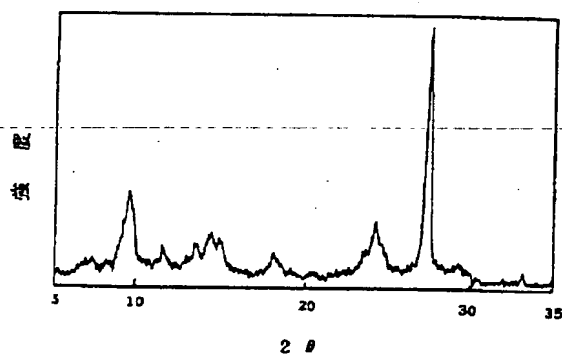
第4図



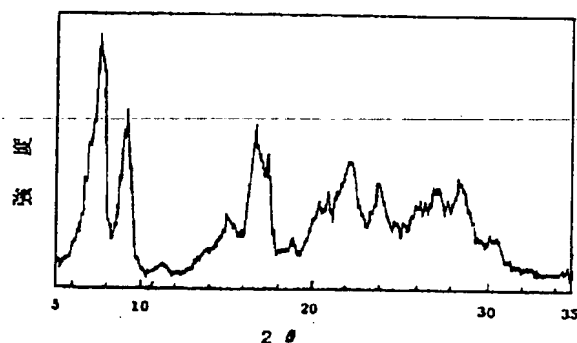
第5図



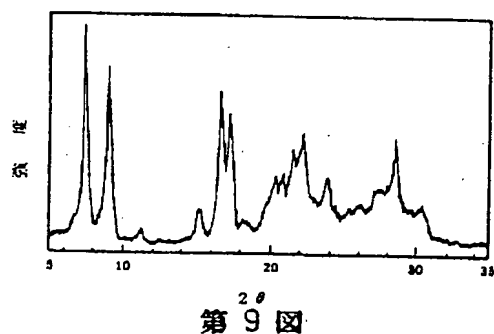
第7図



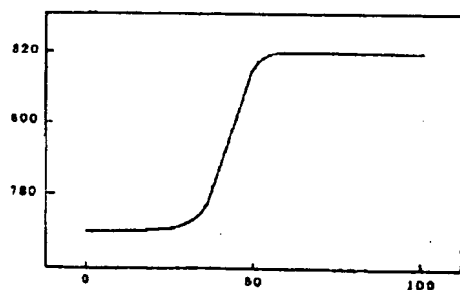
第6図



第8図

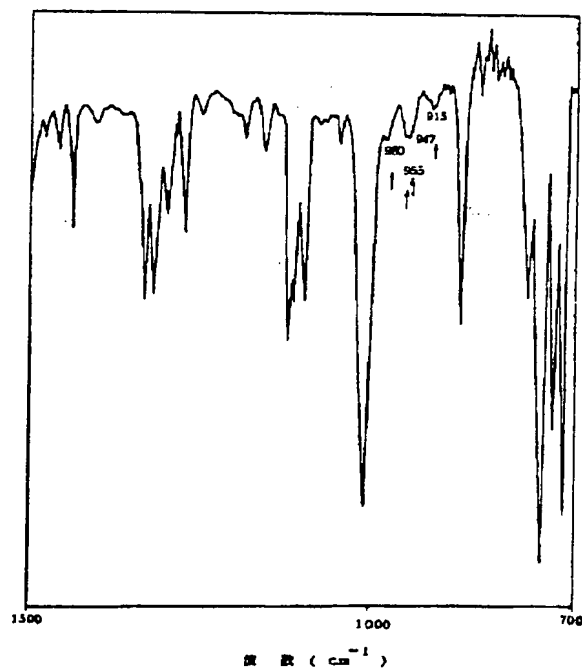


第9図



ニトロフルオロベンゼン/無金属フルオロベンゼン組成物(重量%)

第11図



波数 (cm⁻¹)

第10図

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)